

昭49—8583

## 特 許 公 報

⑤5 公告 昭和 49 年(1974) 2 月 27 日

発明の数 1

(全 3 頁)

## 1

## ⑤6 水銀電池

⑤7 特 願 昭 4 5 - 8 1 4 8 0

⑤8 出 願 昭 4 5 ( 1 9 7 0 ) 9 月 1 7 日

⑤9 発 明 者 高橋樟彦

東京都品川区南品川 3 の 4 の 1 0

東芝レイ・オ・バック株式会社内

同 成石惟之

同所

⑥0 出 願 人 東芝レイ・オ・バック株式会社

東京都品川区南品川 3 の 4 の 1 0

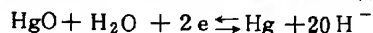
## 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明水銀電池の一実施例における縦断面図、第 2 図は同電池と従来の電池の放電曲線図である。第 3 図は電解二酸化マンガンの加熱温度と比抵抗の関係曲線であり、第 4 図は電解二酸化マンガンの加熱温度と平衡電位曲線である。

## 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ性電解液、酸化第二水銀陽極減極剤、亜鉛陰極からなる一次電池において、250℃～400℃に加熱処理した二酸化マンガンを追加した陽極減極剤を備えることを特徴とする水銀電池に関するもので、その目的とするところは電池の低負荷放電における陽極合剤から析出する金属水銀による内部短絡が起因する放電持続時間のバラツキを防止すると共に内部抵抗値の増大ならびに開路電圧の上昇をおさえるにある。

水酸化カリウム水溶液を電解液とし、酸化第二水銀を陽極減極剤とし、亜鉛を陰極とする水銀電池では、放電にともなつて陽極減極剤の酸化第二水銀が次のように反応し金属水銀を析出する。



この金属水銀は微小な粒状であるが、放電にともなう陰極の膨張等の圧力により凝集し、大きな粒になり隔膜および電解液保持材と金属容器との間隙を通過して陰極部に達し内部短絡の状態を形

## 2

成することがあつた。この状態に置かれると電池は外部の負荷抵抗を通る回路に関係なく内部回路によつて陽陰極の電気化学的性能を消耗される。

このような状態は主として抵負荷放電で陽極酸化第二水銀量の約 50%～60% が反応した時に起生しやすく、したがつて従来の酸化第二水銀のみを陽極減極剤とした電池は、理論持続時間の約 2/3 のところで大きなバラツキを惹起せしめた。

本発明は酸化第二水銀陽極減極剤中に 250℃～400℃に加熱処理した二酸化マンガンを追加することにより上記従来の欠点を除去し電池性能を向上しようとするものである。

すなわち、電解二酸化マンガンのような含水二酸化マンガン第 3 図に示す電解二酸化マンガンの比抵抗と加熱温度曲線より 250℃～400℃に加熱処理することによつて結合水が脱離されると共に電池減極剤として重要な導電率が良好な状態になる。これを酸化第二水銀陽極減極剤中に重量として 5～20% を添加すること加熱処理した二酸化マンガンにより放電にともなつて析出した金属水銀の凝集が妨げられ内部短絡が防止された、これによつて水銀電池の放電持続時間のバラツキが内部短絡の防止効果によつてほとんど除去された。

なお加熱処理をしない二酸化マンガン酸化第二水銀減極剤中に添加した水銀電池は公知の如く開路電圧が 1.40V～1.50V 出るのに対し、加熱処理した二酸化マンガン使用の水銀電池は普通の水銀電池の公称電圧の 1.30V～1.35V と同等の値となる。

このように酸化第二水銀減極剤中に 5～20% の加熱処理なしの二酸化マンガンを追加することにより、電池の初期使用電圧が高くなることは用途によつては避けなければならない。また、放電時の作動電圧も放電初期に二酸化マンガンの影響が現われ大きな落下となり水銀電池の特徴である平坦な作動電圧を得ることができない。

## 3

本発明は二酸化マンガンを第4図に示す電解二酸化マンガンの加熱温度と平衡電位曲線より250℃～400℃に加熱処理することにより約150mVの電位低下することを利用し、加熱処理した二酸化マンガンを添加した酸化第二水銀減極剤を用いることにより水銀電池の開路電圧を1.35V～1.37Vとし、放電時の作動電圧も酸化水銀のみを減極剤とした水銀電池と変らぬ平坦であつた。また250℃以下の加熱では水銀電池の電圧としては高過ぎ400℃以上の加熱では電気抵抗

次に加熱処理した二酸化マンガンを添加した酸化第二水銀減極剤を用いた本発明品(A)と加熱処理した二酸化マンガンを添加しない酸化第二水銀減極剤を用いた従来品(B)をJIS名称H-O形に試作し、その放電効率を比較すると下表のようであつた。

なお放電条件は20℃10KΩ連続放電で試料数は各10個である。また放電効率は次式によつた。

$$\text{放電効率(\%)} = \frac{\text{放電持続時間}}{\text{理論持続時間}} \times 100$$

放電効率	本発明品(A)	従来品(B)
50%～70%	0個	5個
71%～90%	3個	3個
90%以上	7個	2個

## 4

また図面第2図は前記本発明品(A)と従来品(B)の20℃500Ω連続放電結果を示したものである。

本発明品は前表および第2図によつて明らかなように電池特性および電圧安定性がきわめてよい。

5 なお第1図は本発明水銀電池の一実施例で図において1は外装缶、2は陽極缶、3は加熱処理した二酸化マンガンを添加した酸化第二水銀陽極減極剤、4は隔離膜、5はアルカリ電解液を含浸せる電解液保持材、6は亜鉛陰極、7は陰極封口蓋、8は封口パッキングである。

以上のように本発明は性能のすぐれた水銀電池を提供する工業的価値の大なるものである。

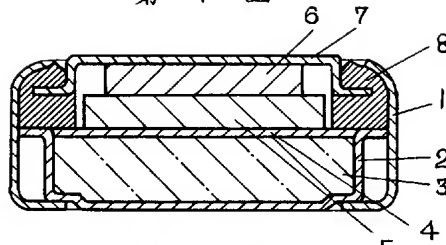
## ⑤特許請求の範囲

1 アルカリ性電解液、酸化第二水銀陽極減極剤、15 亜鉛陰極からなる水銀電池において、250℃～400℃に加熱処理し結合水を脱離せしめた二酸化マンガンを添加した陽極減極剤を備えることを特徴とする水銀電池。

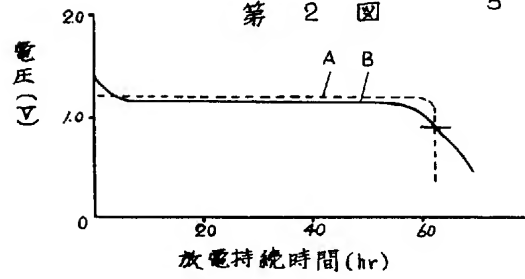
20

25

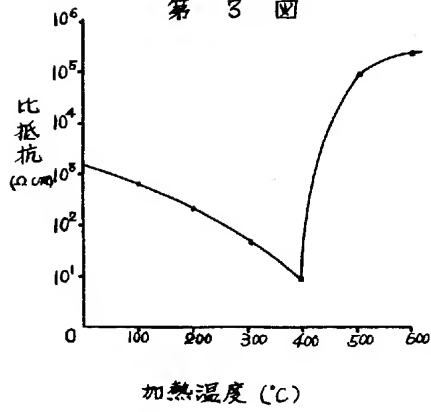
第 1 圖



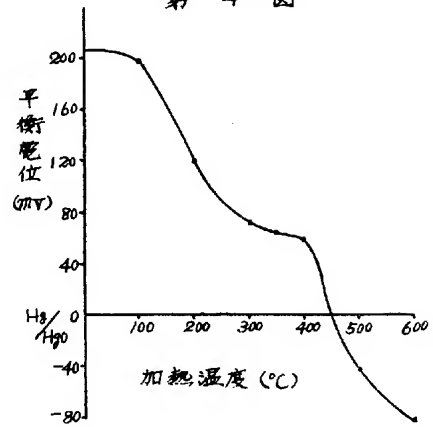
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



**DERWENT-ACC-NO:** 1974-22180V**DERWENT-WEEK:** 197412*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Mercury battery electrode mix  
comprising mercuric oxide and  
dried manganese dioxide**PATENT-ASSIGNEE:** TOSHIBA RAY O VAC CO[RAYN]**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 74008583 B	February 27, 1974	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 74008583B	N/A	1970JP- 081480	September 17, 1970

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 74008583 B**BASIC-ABSTRACT:**

The mercury battery comprises alkaline electrolyte, a positive electrode mix (I) and a negative electrode of zinc. (I) comprising HgO and MnO<sub>2</sub>, the MnO<sub>2</sub> having been previously heat-treated at 250-400 degrees C. to remove bonding water.

**TITLE-TERMS:** MERCURY BATTERY ELECTRODE MIX  
COMPRISE MERCURIC OXIDE DRY  
MANGANESE

**DERWENT-CLASS:** L03 X16

**CPI-CODES:** L03-E01B;